

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА
ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА LiFeO_2** Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко

Научный руководитель: зам. директора по научной работе ИНК, д.ф-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com**INVESTIGATION THE INFLUENCE OF MECHANICALLY ACTIVATED OF INITIAL REAGENTS
ON THE SOLID STATE SYNTHESIS OF LITHIUM FERRITE LiFeO_2** E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

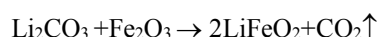
E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

Abstract. *In this paper, the influence of mechanical activation of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ initial reagents on the non-isothermal synthesis of LiFeO_2 lithium ferrite was studied by TG/DSC methods. The mechanical activation was carried out in AGO 2C planetary mill using steel vial and grinding balls for 60 minutes. It was shown that the preliminary mechanical activation of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures increases the activity of the solid-phase reaction system that enables to significantly reduce the temperature of the thermal synthesis of LiFeO_2 lithium ferrite.*

Введение. В последнее время литиевый феррит (LiFeO_2) привлек значительный интерес из-за своих возможных технологических применений, например, в качестве катодного материала в перезаряжаемых литиевых батареях, вследствие его более низкой токсичности и стоимости, относительно LiNiO_2 и LiCoO_2 [1]. Технология твердофазного синтеза является основным методом получения материалов такого класса. Однако в классическом исполнении эффективность крайне неудовлетворительна, из-за недостаточной однородности химического состава исходных реакционных смесей. Известно, что механическая активация в высокоэнергетических шаровых мельницах является одним из способов приготовления порошковых материалов в высокодисперсном состоянии и с разупорядоченной структурой. Полученные таким образом порошки имеют высокую реакционную способность и позволяют получать конечные высокодисперсные продукты при меньших температурах и длительностях термической обработки[2]. При этом в литературе имеется мало сведений по получению литиевого феррита с применением механической обработки[3].

В данной работе приведены результаты исследований влияния механической активации исходных реагентов карбоната лития (Li_2CO_3) и оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на процесс твердофазного синтеза LiFeO_2 .

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов служили оксид железа Fe_2O_3 (марки ЧДА) и карбонат лития Li_2CO_3 (марки ХЧ). Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси рассчитывали по уравнению:



Механическая активация исходных реагентов проводилась в планетарной мельнице АГО-2С с использованием стаканов и шаров из нержавеющей стали в течение 60 минут. Ферритизующий обжиг, как исходных, так и механоактивированных реакционных смесей осуществлялся с помощью синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) при неизотермическом режиме в температурном диапазоне (20-900) °С. Одновременно проводились термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) измерения исследуемых образцов.

Результаты эксперимента. На рисунке 1 представлен график ТГ/ДСК измерений немеханоактивированной смеси исходных реагентов Li_2CO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с молярным соотношением реагентов 1:1. Согласно дифференциальной ТГ кривой (ДТГ), можно выделить две стадии, которые характеризуются потерей веса с соответствующими эндотермическими пиками на ДСК кривой. Для первой стадии характерно основное изменение веса в диапазоне температур $\sim (460\text{-}700)^\circ\text{C}$, при котором наблюдается широкий пик ДСК кривой при максимуме $\sim 620^\circ\text{C}$. Так как эта стадия отсутствует при отдельном нагревании Li_2CO_3 , поэтому, ее появление в нагреваемой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено взаимодействием оксида железа и карбоната лития.

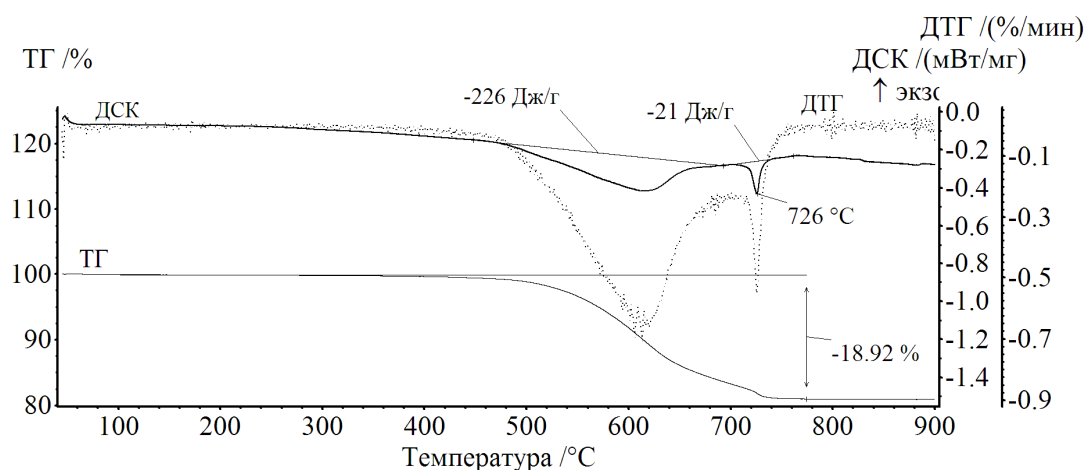


Рис. 1. Кривые ТГ/ДСК для немеханоактивированной реакционной смеси

Вторая стадия происходит при температурах выше $\sim 700^\circ\text{C}$, в которой скорость разложения карбоната лития резко возрастает. В данной области наблюдается острый эндотермический пик ДСК при $\sim 726^\circ\text{C}$. В соответствии с литературными данными данная область совпадает с температурой плавления Li_2CO_3 , которая составляет $\sim 730^\circ\text{C}$. По завершении второй стадии масса образца стабилизируется. При этом, общая потеря веса соответствует расчетному количеству CO_2 , которое должно выделиться при полном разложении Li_2CO_3 в исследуемой смеси.

На рисунке 2 представлены ТГ/ДСК кривые механоактивированной смеси исходных реагентов Li_2CO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Можно выделить, что для механоактивированной смеси характерна потеря массы в одну стадию, которой соответствует широкий эндотермический пик, на ДСК кривой при $\sim 522^\circ\text{C}$. Основная потеря массы происходит в более низком интервале температур $\sim (400\text{-}620)^\circ\text{C}$, нежели для немеханоактивированной смеси [4].

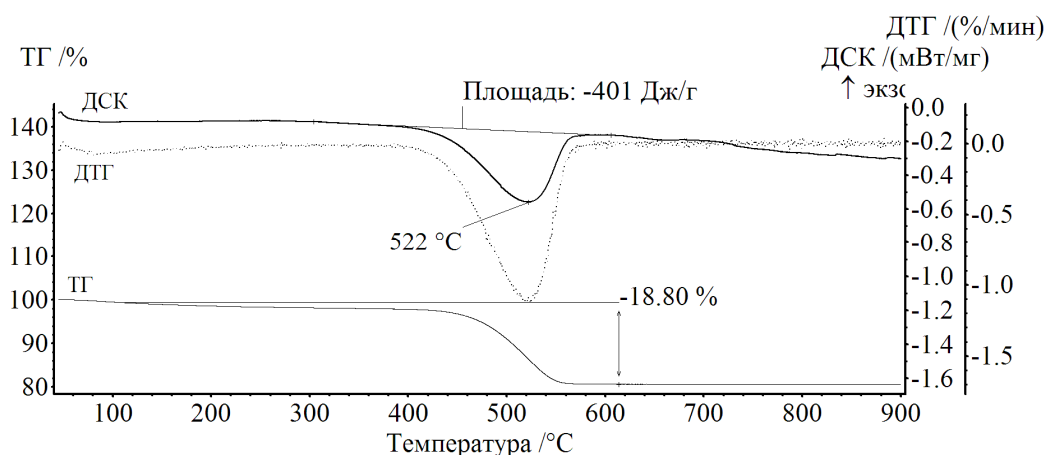


Рис. 2. Кривые ТГ/ДСК для механоактивированной реакционной смеси

Сравнивая полученные графики можно сделать вывод: независимо от способа подготовки реакционной смеси кривые ТГ обнаруживают размытый весовой спад, начинающийся с температуры $\sim 450^\circ\text{C}$ для исходной смеси и $\sim 400^\circ\text{C}$ – для механоактивированной смеси. Этим весовым спадам соответствуют эндотермические пики на кривых ДСК, которые хорошо коррелируют с зависимостями ДТГ. Указанные весовые изменения обусловлены взаимодействием оксида железа и карбоната лития и, как показывают данные по масс-спектрометрии, сопровождаются выделением углекислого газа с соответствующей потерей массы. Поскольку температура плавления Li_2CO_3 равна 730°C , то это взаимодействие имеет диффузионный характер. Расчетное изменение веса образца за счет улетучивания CO_2 составляет ~ 18.8 масс.%, что согласуется с ТГ данными. Таким образом, механическая активация смеси исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ значительно увеличивает реакционную активность твердофазной системы, что дает возможность существенно снизить температуру термического синтеза литиевого феррита LiFeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakurai Y., Arai H., Okada S., Yamaki J. Low temperature synthesis and electrochemical characterization of LiFeO_2 cathodes. // J. Power Sources. – 1997. – 68. – pp. 711–715.
2. Berbenni V., Marini A., Matteazzi P., Ricceri R., Welham N. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – 23. – pp. 527–536.
3. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
4. Surzhikov A. P., Lysenko E. N., Vlasov V. A., Malyshev A.V., Nikolaev E.V. Thermal analysis study of solid-state synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrite from mechanically activated reagents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – 122. – № 3. – pp. 1347–1353.